

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—74514

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)5月6日

C 01 B 21/072

7508—4G

発明の数 5

// C 04 B 35/58

1 0 4

7158—4G

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 改良された光学特性を有するオキシ窒化アルミニウムおよびその製造法

アメリカ合衆国マサチューセッツ州アクトン・リリアン・ロード5

⑯ 特 願 昭57—151659

⑰ 発 明 者 エドワード・エイ・マガイア

⑱ 出 願 昭57(1982)8月31日

アメリカ合衆国マサチューセッツ州アシユランド・パイン・ヒル・ロード113

優先権主張 ⑲ 1981年8月31日 ⑳ 米国(US)
㉑ 297897

㉒ 発 明 者 トーマス・エム・ハートネット
アメリカ合衆国ニューハンプシャー州ナシユア・ベルモント・ストリート4

㉓ 出 願 人 レイセオン・カンパニー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州カウティ・オブ・ミドルセックス・レキシントン(番地なし)

㉔ 発 明 者 リチャード・エル・ジエンティ
ルマン

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書の添書(内容に変更なし)
明 細 書

1. (発 明 の 名 称)

改良された光学特性を有するオキシ窒化アルミニウムおよびその製造法

2. (特 許 請 求 の 範 囲)

1. 酸化アルミニウム粉末およびカーボンブラックを反応室に導入し、

窒素を前記室内に供給し、そして

前記室を加熱して前記粉末とガスを反応させて、オキシ窒化アルミニウムから実質的になる反応した粉末を生成する、

工程からなる均質なオキシ窒化アルミニウムの製造法。

2. 前記反応した粉末は、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成の範囲内であるように、15重量%までの酸化アルミニウムと窒化アルミニウムを含むことができる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 前記酸化アルミニウムとカーボンブラックは、

完全に混合した混合物として導入する特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 前記混合物の炭素含量は、5.4～7.1重量%の範囲にある特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. 前記酸化アルミニウムは99.98%の純度とほぼ0.06ミクロンの平均粒子大きさを有し、そして前記カーボンブラックは97.6%の純度とほぼ0.027ミクロンの平均の粒子大きさを有する特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記室は1550～1850℃の範囲の温度に加熱する特許請求の範囲第4項記載の方法。

7. 前記室をほぼ1550℃の温度にほぼ1時間まず加熱し、次いで1750℃の温度にほぼ40分間加熱する特許請求の範囲第5項記載の方法。

8. 前記室をまずほぼ1620℃の温度にほぼ1時間加熱し、次いで1820℃の温度にほぼ40分間加熱する特許請求の範囲第5項記載の方法。

9. 前記加熱工程は、

まず前記室を前記温度範囲の下限の温度に加熱して、混合物中に存在する温度に不安定なガンマ

酸化アルミニウムを温度に安定なアルファ酸化アルミニウムに転化し、次いで

前記室を前記温度範囲の上限の温度に加熱して、前記転化した粉末混合物を前記窒素ガスと反応させて、オキシ窒化アルミニウムを生成する、工程をさらに含む特許請求の範囲第6項記載の方法。

10 前記反応した粉末をミリングして、0.5～5ミクロンの範囲の大きさの粒子を製造する工程をさらに含む特許請求の範囲第2項記載の方法。

11 前記粉末を空気中で、混合物中に存在する有機汚染物質が実質的に除去されるまで、加熱する工程をさらに含む特許請求の範囲第10項記載の方法。

12 酸化アルミニウムとカーボンブラックとの混合物を調製し、前記混合物の炭素含量は5.4～7.1重量%の範囲であり、

流れる窒素雰囲気中で、前記混合物をまずほぼ1550℃の温度で1時間、次いで少なくとも1750℃の温度で40分間反応させ、

の化合物の群からの1種またはそれ以上の要素からなり、そして

前記生の物体を窒素雰囲気中で1900℃より高いがオキシ窒化アルミニウムの固相線温度より低い温度において焼結する、

工程からなる透明な焼結オキシ窒化アルミニウム物体の製造法。

15 前記混合物の炭素含量は5.4～7.1重量%の範囲である特許請求の範囲第14項記載の方法。

16 前記ドーピング剤は前記焼結工程の一部分の間蒸気相である特許請求の範囲第14項記載の方法。

17 前記焼結工程において、ドーピング剤は前記物体中に移行し、その中に全体にわたって拡散する特許請求の範囲第14項記載の方法。

18 前記ドーピング剤は、焼結工程の間、粒界に液相を生成する特許請求の範囲第17項記載の方法。

19 前記ドーピング添加剤を前記混合物と混合する特許請求の範囲第15項記載の方法。

反応した混合物をアルミナの粉砕球とメタノール中でボールミリングし、そして

前記ミリングした粉末を400メッシュで篩過する、

工程からなる均質なオキシ窒化アルミニウムの製造法。

18 前記篩過した粉末を乾燥し、そして

前記粉末を空気中で加熱して存在するかも知れない有機汚染物質を除去する、

工程をさらに含む特許請求の範囲第12項記載の方法。

14 酸化アルミニウムとカーボンブラックとの混合物を調製し、

前記混合物を窒素の存在下に1550～1850℃の範囲の温度で反応させ、

前記混合物から前もつて決定した形状のプレスした生の物体を形成し、

前記の生の物体を焼結室に入れ、

前記室内にドーピング添加剤を供給し、前記添加剤はイットリウムおよびランタンまたはそれら

20 前記ドーピング添加剤は前記混合物の0.5重量%以下を構成する特許請求の範囲第19項記載の方法。

21 反応した混合物を0.5～5ミクロンの範囲の大きさの粒子に破砕し、そして

前記反応した混合物を加熱して有機汚染物質を除去する、

工程をさらに含む、特許請求の範囲第14項記載の方法。

22 理論密度の少なくとも99%の密度、0.3～5ミクロンの波長範囲において少なくとも50%のインライン透過率および1mrad以下の分岐角度を有する立方体のオキシ窒化アルミニウム物体。

23 理論密度の少なくとも99%密度および0.3～5ミクロンの波長範囲において少なくとも50%のインライン透過率を有するドーブしたオキシ窒化アルミニウム物体。

24 前記オキシ窒化アルミニウム物体は、実質的に単一相のオキシ窒化アルミニウムから形成され、イットリウムおよびランタンの群から少なくとも

1種の元素とホウ素でドーピングされている特許請求の範囲第28項記載のオキシ窒化アルミニウム物体。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、耐久性の透明なセラミック化合物に関する。可視範囲および赤外範囲において実質的な透過性および像映能力を要する用途に、これらの化合物が要求される。これらの要求は軍事的および商業的用途において見出すことができる。たとえば、赤外線に透明なドームはミサイルに必要であり、そして透明なエンベロップは種々の型の蒸気ランプに必要である。多くの透明な材料はこれらの用途において適当に耐久性がなく、こうして、研究は透明なセラミックの開発に向けられてきた。多くのセラミック化合物は耐久性の要件を満足するが、これらの用途に十分な程度に透明ではない。たとえば、アルミナは十分にかたい材料であるが、主な問題はそれが十分に透明でなく、そして光を過度に散乱することである。候補材料についての追加の考慮は製造のコストであり、こ

うして、これらの窓は個々の処理を要する方法はコストの観点から実施不能な代替法のままである。この面から、段造法およびホットプレス法は望ましくない。これはパッチ処理法を望ましい実施可能な代替法として残し、そして焼結は単一の実験において複数の単位の製造に適する。しかしながら、透明セラミックの焼結は広く知られておらずまた実施されていない。

オキシ窒化アルミニウムは、多スペクトル透過能力を要する用途のための有望な候補材料である。焼結したオキシ窒化アルミニウム物体の製造を試みる唯一の既知の先行技術は、米国特許第4,241,000号に記載されており、ここで先駆物質の粉末を混合し、そして焼結工程を用いて先駆物質の粉末を反応させかつ焼結して、オキシ窒化アルミニウム物体を製造する。問題は、得られる材料が前述の用途に十分に透明でないということである。

これらおよび他の問題は、焼結して耐久性の透明なセラミック窓を製造するためにとくに有用な、

実質的に均質な立方体のオキシ窒化アルミニウム粉末を製造する方法を提供する本発明によつて解決される。

本発明によつて製造されるオキシ窒化アルミニウムの実質的に均質な粉末を特別の添加剤とともに焼結すると、可視および赤外の範囲において適度に透明な窓が得られることを発見した。

本発明によれば、酸化アルミニウム粉末とカーボンブラックを反応室に入れ、前記室に窒素を供給し、そして前記室を加熱して前記粉末とガスを反応させて、オキシ窒化アルミニウムから実質的な反応した粉末を生成する工程からなる、均質なオキシ窒化アルミニウムの製造法が提供される。反応した粉末は、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成の範囲内であるように、15重量%までの酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムを含むこともできる。

さらに、本発明によれば、酸化アルミニウムとカーボンブラックとの混合物を調製し、この混合

物を調製し、この混合物を窒素の存在下に1550〜1850℃の範囲の温度において反応させ、前記混合物から前もつて決定した形状のプレスした生の物体を形状し、前記生の物体を焼結室に入れ、前記室にドーピング添加剤を供給し、前記添加剤はイットリウムおよびランタンの群より選ばれた1種またはそれ以上の元素、またはそれらの化合物からなり、そして前記生の物体を1900℃より高いが、オキシ窒化アルミニウムの固相線温度よりも低い温度において焼結する工程からなる、透明な焼結したオキシ窒化アルミニウム物体の製造法が提供される。好ましくは、ドーピング剤は、前記焼結工程の一部分の間蒸気相であり、そして蒸気は前記物体へ移行しかつその中に全体にわたつて拡散する。ドーピング添加剤は、生の物体の0.5重量%以下を構成する。好ましい出発混合物は、5.4〜7.1重量%の範囲の炭素含量を有する。好ましくは、反応した混合物を0.5〜5ミクロンの範囲の大きさの粒子に破碎し、そして反応した混合物を空気または酸素中で加熱して、存在する

かも知れない有機の汚染物質を除去する。

さらに、本発明によれば、理論密度の少なくとも99%の密度、0.8~5ミクロンの波長範囲において少なくとも50%のインライン透過率、および1 mrad以下の解像力を有する、立方体のオキシ窒化アルミニウム物体が提供される。

本発明は、ガンマ-酸化アルミニウムと炭素とを窒素雰囲気中で反応させることにより、実質的に均質な立方体のオキシ窒化アルミニウム粉末を製造する。さらに詳しくは、酸化アルミニウム（アルミナ）とカーボンブラックを、たとえば、バターンソン-クリーン-イン-シエルブレンダー中で、2時間まで乾式混合する。好ましくは、酸化アルミニウムは少なくとも99.98%の純度と0.06ミクロンの平均粒子大きさを有し、そしてカーボンブラックは97.6%以上の純度および2.4%の揮発分と0.027ミクロンの平均粒子大きさを有する。この混合物の炭素含量は、5.4~7.1重量%の範囲であることができる。好ましい混合物は、5.6重量%のカーボンブラックと94.4

重量%の酸化アルミニウムからなる。酸化アルミニウム/炭素混合物をアルミナるつぽに入れ、流れる窒素の雰囲気中で1550℃~1850℃の温度において2時間まで最高温度で反応させる。好ましい熱処理は2工程である。第1工程において、ほぼ1550℃の温度をほぼ1時間使用し、これによつて、アルミナ対炭素の比を適当にするため、温度に不安定なガンマ-酸化アルミニウムを炭素および窒素と部分的にのみ反応させて、アルファ-酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムの両者を生成する。1550℃における1時間のソーキングは、 Al_2O_3 の適切な量を AlN に転化するために十分である。第2工程において、1750℃またはオキシ窒化アルミニウムの固相線温度(2140℃)までの温度をほぼ40分間使い、これによつてアルファ-酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムを結合して、立方体のオキシ窒化アルミニウムを形成する。

この熱処理から得られる反応した物質は、立方体のオキシ窒化アルミニウムから主として構成さ

れるが、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成範囲内にあるように、15重量%までの量でアルミナおよび/または窒化アルミニウムを含有する。アルミナおよび窒化アルミニウムの量は、熱処理および第1加熱工程において生成する窒化アルミニウムの量によつてコントロールすることができ、窒化アルミニウムの量は出発混合物中の炭素の量に依存する。

1620℃で処理した試料5を除いて、1550℃における好ましい1時間のソーキングを用いる第1工程のため、表Iに、出発混合物中の炭素の種々の量および熱処理の第2工程の間に種々の温度を用いた効果を示す。

表 1

試料	炭素 (重量%)	温度 (°C)	時間 (分)	% AlN	% Al ₂ O ₃	% ALON
1	5.6	1750	40	8.2	10.0	86.8
2	7.1	1750	40	4.0	0	96.0
3	6.5	1750	40	1.88	0	98.12
4	5.9	1750	40	0.85	0	99.15
5	5.6	1820	40	微量	微量	99.9+

好ましい熱処理は、実質的に100%のオキシ窒化アルミニウムからなる組成物を生成し、これは試料5に相当する。別の好ましい得られる組成物は、試料1のそれである。得られるオキシ窒化アルミニウム粉末は、凝集した粒子から成り、これらの粒子はボールミリングの間容易に破壊されて、0.5〜5ミクロンの大きさの粒子となる。

反応した物質を、ミリング流体としてメタノールおよび高アルミナ粉砕球を用いて、ポリウレタンまたはゴムライニングしたミル中で、ボールミリングする。ミリング時間は16時間である。ミリングした粉末を400メッシュのふるいに通し、65℃で24時間まで乾燥する。乾燥後、粉末を空气中で600℃に2時間加熱して、有機汚染物質を除去する。

焼結助剤を、ここで、予備選択したドーピング添加剤のオキシ窒化アルミニウム粉末の0.5重量%までの少量の形で加える。また、添加剤はイットリウムおよびランタンの群より選ばれた元素、またはその化合物からなることができる。ランタ

ニド系列の他の元素を同様に使用できると信じられる。好ましくは、選択した元素の酸化物を使用する。ドーピング添加剤の組み合わせは、添加剤の合計量が0.50重量%を超えないかぎり、使用することもできる。好ましい組み合わせは、0.08重量%の酸化イットリウム(Y₂O₃)および0.02重量%の酸化ランタン(La₂O₃)からなる。あるいは、ドーピング剤は、オキシ窒化アルミニウム粉末のボールミリングの間加えることができる。

添加剤含有オキシ窒化アルミニウム粉末を、前もって決定した形状のゴムの型に入れ、15000 psiより大きい圧力で均等にプレスして、焼結に使用する生の物体を製造する。製作した生の物体を、焼結室内の容器中で固化する。容器は窒化ホウ素から完全になるか、あるいは一部分の窒化ホウ素と一部分のモリブデン金属とから構成されている。焼結は、次いで、0〜5 psiにおいて窒素の流れない雰囲気中で実施する。実質的に透明な材料を得るためには、焼結温度は1900℃よ

り高いが、ほぼ 2140°C であるオキシ窒化アル
ミニウム の固相線温度よりも低い。焼結は最短
24 時間から 48 時間までの間実施する。

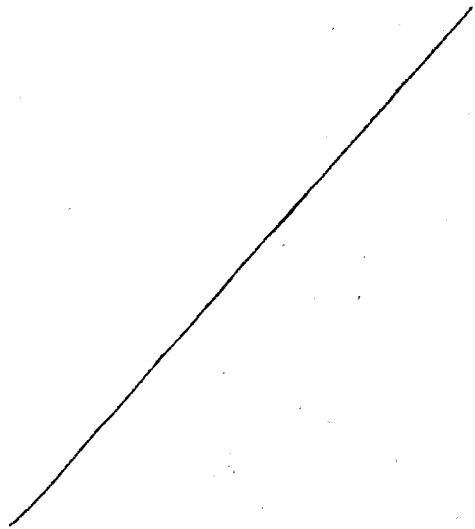


表 II

試 料	Y_2O_3	La_2O_3	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (時)	インライン透 過率、4ミク ロンにおいて	厚 さ (mm)	密 度 (%)	光学的 分 解
1	none	none	1980	28	不透明	1.7	98	—
2	0.08	0.02	1980	1	5	0.82	98+	—
8	0.08	0.02	1980	24	80	1.45	99+	$< 1 \text{ mrad}$
4	0.25	none	1980	48	58	1.35	99+	$< 1 \text{ mrad}$
5	0.08	0.02	1780	8	不透明	1.5	—	—
6	0.08	0.02	1910	8	5	0.8	98	—

表IIは、オキシ窒化アルミニウムの生ずる透明度の添加剤、時間および温度の効果がある程度示す。密度はアルキメデス法により測定し、インライン透過率はパーキン-エルマー457格子赤外分光光度計により測定し、そして分解角は標準USAF 1951分解角試験パターンを用いることにより測定した。温度は精確に10℃以内である。1900℃の温度は Y_2O_3 および/または La_2O_3 の適切な量を与えた透明材料を絶えず生成することがわかつた最小温度である。添加剤の最適な量は、初め存在しないが焼結後第2相として存在する、粒界において液相を生成するために必要な最小量である。0.1重量%は最良の結果を生ずるが、0.05重量%程度により微量は適切であることが期待される。すなわち、液相は急速な高密度化および孔の除去を促進する1900℃付近において形成する。この液相は、YおよびLaがオキシ窒化アルミニウムと固溶体になるにつれて消失する。この液相の焼結過程は、焼結過程において早い時期の焼結温度において存在すると考えら

れた。こうして、本発明は、添加剤を焼結室内に導入して、オキシ窒化アルミニウムの圧縮体の現場の蒸気ドーピングを生成する他の方法を、包含する。

焼結を増進するための別の添加剤の存在による、現場の蒸気のドーピングの説明は、次のとおりであると信じられる。焼結温度において、オキシ窒化アルミニウムの混合物は、 Al_xO_y ガス種の有意に高い蒸気圧を有する。この Al_xO_y ガスは容器中に存在する近くの窒化ホウ素と反応して、 B_2O_3 ガスおよび/または $AlBO_2$ ガス+ AlN 固体を生成する。 B_2O_3 および/または $AlBO_2$ の蒸気はオキシ窒化アルミニウムへ行き、それと反応して、粒界に液相を生成し、これは焼結の初期の状態を高める。酸化イットリウムを添加剤として使用する場合、 B_2O_3 もイットリウムドーブしたオキシ窒化アルミニウムまたは純粋な Y_2O_3 と反応して、 YBO_2 ガスを生成する。 YBO_2 蒸気はオキシ窒化アルミニウムへ移行し、そしてそれをホウ素およびイットリウムでドーピングする。他の

元素を添加剤として使用する場合、 B_2O_3 は同様に反応して、オキシ窒化アルミニウムの対応する蒸気のドーピングを提供する。この添加剤のドーピングは、溶質を制動するか、あるいは第2相の沈殿を粒界に刺し通し、こうして、そうでなければ粒子内孔を捕捉しうる過度の粒子生長を防止することによつて、焼結の最終段階を促進すると、信じられる。

上に考察した添加剤は、焼結前オキシ窒化粉末と混合する必要はなく、また生の物体と直接に接触して配置することは不必要であることを、理解すべきである。再び、オキシ窒化アルミニウムのドーピングのため、選択した添加剤は焼結室内に存在することによって十分である。事実、オキシ窒化アルミニウム粉末から厳密に構成された生の物体を、窒化ホウ素のプラットホーム上で、酸化イットリウムを含有する隣接する生の物体と一緒に、焼結した後、焼結したオキシ窒化アルミニウムの透明性が予期されないほどに改良することが、発見さ

れる。この後、固体状態の拡散は、残留する多孔性が排除されかつ実質的な透明性が達成される手段である。固体状態の拡散による多孔性の排除は、より長い時間を必要とする非常に遅い孔排除手段であり、24時間は最小の好ましい期間である。これは試料2および6により確認され、ここで、適切な量の添加剤を使用した場合でさえ、焼結期間が、それぞれ、1時間および8時間に制限されたため、試料は半透明のままである。

上に考察した添加剤は、焼結前オキシ窒化粉末と混合する必要はなく、また生の物体と直接に接触して配置することは不必要であることを、理解すべきである。再び、オキシ窒化アルミニウムのドーピングのため、選択した添加剤は焼結室内に存在することによって十分である。事実、オキシ窒化アルミニウム粉末から厳密に構成された生の物体を、窒化ホウ素のプラットホーム上で、酸化イットリウムを含有する隣接する生の物体と一緒に、焼結した後、焼結したオキシ窒化アルミニウムの透明性が予期されないほどに改良することが、発見さ

れる。この後、固体状態の拡散は、残留する多孔性が排除されかつ実質的な透明性が達成される手段である。固体状態の拡散による多孔性の排除は、より長い時間を必要とする非常に遅い孔排除手段であり、24時間は最小の好ましい期間である。これは試料2および6により確認され、ここで、適切な量の添加剤を使用した場合でさえ、焼結期間が、それぞれ、1時間および8時間に制限されたため、試料は半透明のままである。

手続補正書(方式)

昭和57年12月3日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第151659号

2. 発明の名称

光学的特性を有するオキシ窒化アルミニウム
およびその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所

〒585 (783) レイセオン・カンパニー

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

三
湯
浅
恭
三
弁
理
士

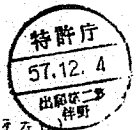
5. 補正命令の日付 昭和57年11月30日(発送日)

6. 補正の対象

タイプした明細書

7. 補正の内容

別紙の通り(本明細書の内容には変更なし)



の変動、商業的に入手できる窒化アルミニウムの
大きい粒子大きさおよび広い大きさ分布、オキシ
窒化アルミニウムの生成に要する長い時間、およ
び粒子の大きさを減少するために要する長いミリ
ング時間、それを原因とするオキシ窒化アルミニ
ウムの無機不純物含量の増加、を排除する。さら
に、本発明の方法は、出発成分としてより高価な
窒化アルミニウムの使用を回避し、オキシ窒化ア
ルミニウムの形成により短い時間を必要とし、
そして適当な粒子大きさの均質な焼結可能な粉末
を得るためにより少ないミリング時間を必要とす
ることによつて、製造コストを減少する。また、
本発明の方法によつて製造されたオキシ窒化アル
ミニウム粉末は、焼結法の再現性を改良し、そし
て焼結製品の透明性を改良する。

特許出願人 レイセオン・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三

(外2名)